

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
23. AUGUST 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 947 656

KLASSE 48a GRUPPE 607

INTERNAT. KLASSE C 23b —————

U 2199 VI/48a

Henry Brown, Huntington Woods, Mich.
und Richard A. Fellows, Grosse Pointe, Mich. (V. St. A.)
sind als Erfinder genannt worden

The Udylite Corporation, Detroit, Mich. (V. St. A.)

Bad zur galvanischen Herstellung von Kupferüberzügen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 23. Mai 1953 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 1. März 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. August 1956

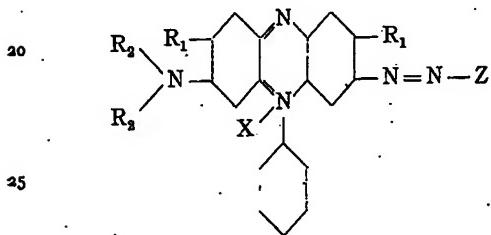
Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 26. Mai 1952 ist in Anspruch genommen

- Die Erfindung betrifft Verbesserungen beim galvanischen Niederschlagen von Kupfer aus einem wäßrigen, sauren Bad und bezieht sich auf die Benutzung von ausgewählten Zusatzstoffen in wäßrigen, sauren Bädern zwecks Verminderung der Korngröße und Erhöhung des Glanzes des Kupferniederschlages, ohne wesentlich die Geschmeidigkeit des Überzuges zu beeinträchtigen oder den Stromdichtebereich des sauren Kupferplattierbades zu vermindern.
- Es ist nun gefunden worden, daß sowohl feinkörnige als auch geschmeidige Kupferüberzüge durch galvanischen Niederschlag aus sauren Kupferbädern und insbesondere sauren Kupfersulfatbädern gewonnen werden können, wenn kleine Konzentrationen von

organischen Verbindungen, die die allgemeine, im nachfolgenden angegebene Formel besitzen, zu den Bädern hinzugefügt werden.

Es wurde bereits angeregt, zur Erzielung eines erhöhten Glanzes und eines verbesserten Gefüges bei galvanischen Kupferüberzügen dem Bad eine schwefelhaltige Verbindung, wie Thioharnstoff, mit oder ohne sogenannte »steuernde« Stoffe in Form verschiedener Metallsalze oder nichtmetallischer Verbindungen, welche vorzugsweise oberflächenaktive oder netzende Stoffe sind, zuzusetzen. Diese schwefelhaltigen Verbindungen, die entweder allein oder in Gegenwart der bisher vorgeschlagenen »steuernden« Stoffe verwendet werden, liefern Ergebnisse, welche noch viel zu wün-

schen übriglassen. Von der Anmelderin ist eine neue Klasse von Zugabestoffen aufgefunden worden, und zwar in der Form organischer kationischer Verbindungen, welche im Kation keinen Schwefel enthalten; 5 diese Zugabestoffe sind vorteilhafter als die vorgenannten schwefelhaltigen Verbindungen. Insbesondere hydrolyserien sie nicht in stehenden, sauren Galvanisierbädern; sie sind außerdem in der Lage, den Glanz bei einer viel höheren Temperatur zu erzeugen, als dies 10 mit Thioharnstoff der Fall ist. Auch konnte diese Wirkung nicht aus der Struktur dieser neuen Verbindungen abgeleitet werden; sie ist um so überraschender, da strukturell den vorgeschlagenen Zugabestoffen analoge schwefelhaltige Verbindungen im 15 Gegensatz zum Thioharnstoff selbst keinerlei Glanzeffekte ergeben. Die die Erfindung kennzeichnenden Zugabestoffe sind Verbindungen mit der Strukturformel



Hierin können R₁ und R₂ gleich oder verschieden 30 sein, und jeder Buchstabe stellt ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Äthylradikal dar. X stellt ein Anion dar, und Z verkörpert eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, die ein oder mehr hydroxy-, alkoxy-, 35 amino- oder alkylsubstituierte Aminosubstitutionsgruppen tragen kann.

Unter Bezugnahme auf die obige allgemeine Formel kann X ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Fluorid-, Sulfat-, Bisulfat- oder Nitrat-Anion oder ein anderes Anion, auch ein organisches Anion sein, z. B. ein 40 Formiat-, Acetat- oder Propionat-Anion. Die durch die obige allgemeine Formel dargestellten Verbindungen sind, wenn sie in einem sauren Kupfersalzbad vorhanden sind, sehr hoch ionisierte Substanzen, und das Anion X ist in Ionengemisch mit den anderen Anionen des 45 Bades, z. B. dem Sulfat-Anion, dem Nitrat-Anion usw.

Es wird angenommen, daß der Diaminophenyl-Phenazonkern in den obengenannten Verbindungen entscheidend an der Abnahme der Korngroße beteiligt ist, ohne wesentlich die Geschmeidigkeit des Überzuges zu beeinträchtigen.

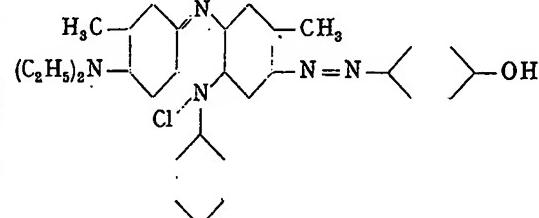
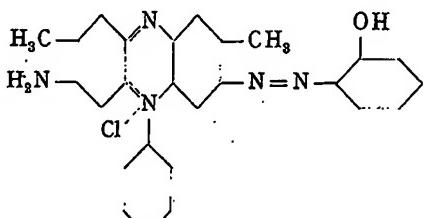
Vorzugsweise werden Verbindungen verwendet, bei denen die Phenyl- oder Naphthylgruppen mit amino- oder alkylsubstituierten Aminogruppen substituiert werden, die Alkylgruppen entweder Methyl- oder Äthylgruppen sind und die Alkoxygruppe Methoxy oder Äthoxy ist. Für eine optimale Gebrauchsduer des Bades ist es vorzuziehen, eine Cl-Konzentration von 0,003 bis ungefähr 0,020 g/l oder eine äquivalente Br- oder J-Konzentration in der Lösung aufrechtzuerhalten. Wenn X ein Fluorid, Sulfat, Bisulfat oder Nitrat ist, ist es zweckmäßig, Chlorid-, Bromid- und Jodid-Ionen in einer Menge, die ungefähr 0,003 bis 0,020 g/l Chlorid-Ionen äquivalent ist, zuzusetzen. Ein hervorragendes Beispiel und ein bevorzugter Vertreter der Klasse von Verbindungen, die von der oben angegebenen allgemeinen Formel gedeckt ist, ist der Farbstoff, der im Handel als Janusgrün B bekannt ist. Janusgrün B wird manchmal als Diaizingrün (Schultz Nr. 282) bezeichnet und kann chemisch kurz als Diäthylsafraninazodimethylanilin bezeichnet werden. Ein anderes bevorzugtes Beispiel ist Dimethylsafraninazodimethylanilin.

Die äußerst wertvollen Zusatzstoffe, die durch die oben angegebene allgemeine Formel dargestellt sind, können im allgemeinen als das Erzeugnis der Koppungsreaktion eines diazierten Aminophenazins mit Phenol-, Naphthol- oder Arylaminoverbindungen einschließlich der Alkylsubstitutionsergebnisse von Phenol-, Naphthol- oder Arylaminoverbindungen klassifiziert werden. Janusgrün B, das ein diaziertes Aminophenazin ist, das mit Dimethylanilin gekoppelt ist, kann durch ein diaziertes Aminophenazin ersetzt 100 werden, das mit anderen Aminoverbindungen, z. B. substituierten Diäthylanilinen oder Naphthylaminen, gekoppelt ist.

Erläuternde Beispiele von Zusatzstoffen, die in die Klasse der oben beschriebenen Verbindungen fallen 105 und die in Übereinstimmung mit der Erfindung und in den angegebenen Äquivalentwertbereichen benutzt werden können, sind in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I

		Konzentration g/l	Optimale Konzentration g/l
50	 Diäthylsafraninazodimethylanilin — Janusgrün B	0,0015 bis 0,05	0,015

		Konzentration g/l	Optimale Konzentration g/l	
5				65
10	2. 	0,0015 bis 0,05	0,015	70
15	Diethylsafraninazophenol — Janusschwarz			75
20	3. 	0,0015 bis 0,05	0,015	80
25	Safraninazonaphthol — Janusblau			85
30	4. Janusgrau (Schultz Nr. 284)	0,0015 bis 0,05	0,015	90
35	5. Dimethylsafraninazodimethylanilin	0,0015 bis 0,05	0,015	95

Gemische der in Tabelle I gezeigten Farbstoffe können auch mit günstigen Wirkungen benutzt werden. Wo Gemische gebraucht werden, ist die gesamte Konzentration des gemischten Farbstoffes in dem wäßrigen, sauren Bade vorzugsweise ungefähr gleich der Konzentration irgendeiner Komponente, wie sie in Tabelle I angegeben ist. Janusgrün B kann z. B. zu Janusschwarz in einer gesamten Konzentration hinzugemischt werden, die ungefähr der in Tabelle I angegebenen Konzentration für entweder Janusgrün B oder Janusschwarz entspricht. Für allgemeine Zwecke stellen Konzentration der Farbstoffe der Tabelle I, die in den Bereich von 0,005 bis 0,04 g/l fallen, bevorzugte Mengen dar. Janusgrün B steht handelsmäßig mit ungefähr einem Farbstoffgehalt von 50% in Mischung mit einem anorganischen Salz zur Verfügung. Es ist aber zu betonen, daß sich die in der Beschreibung und in den Ansprüchen angegebenen Konzentrationen auf einen Farbstoffgehalt von 100% beziehen.

Die Zusammensetzung des sauren Kupferbades kann über ziemlich weite Bereiche variieren, obwohl für die beste Kornverfeinerung, für die Stärke des Glänzens und für den weitesten Glanzplattierungsbereich die folgende Zusammensetzung, die als Zusammensetzung A bezeichnet wird, zur Benutzung empfohlen wird:

Zusammensetzung A		
	Konzentration g/l	Bevorzugte Konzentration g/l
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	150 bis 250	170 bis 200
H ₂ SO ₄	10 bis 30	15

Beim Betrieb von Bädern, die Anteile von Zusatzstoffen enthalten, die in Tabelle I angeführt sind, sollte eine Kontrolle hinsichtlich der Temperaturen, der Badbewegung und der Kathodenstromdichten aufrechterhalten werden. Die Badtemperaturen können z. B. ungefähr zwischen 17 und 40° C liegen. Höhere Temperaturen, oberhalb von 40° C, neigen dazu, den Glanz des Überzuges zu vermindern, jedoch können Temperaturen bis zu 50° C mit befriedigendem Erfolg benutzt werden. Eine Kathodenbewegung und insbesondere ein gleichförmiges Einblasen von Luft sind wünschenswert. Die jeweilige Stromdichte, die verwendet wird, hängt in erster Linie von dem Grad der Bewegung der Kathode und der Form der zu verkupfernden Gegenstände ab. Für allgemeine Zwecke kann eine Kathodenstromdichte von 3 bis 5 Amp./dm² benutzt werden, jedoch kann auch eine Stromdichte von 10 Amp./dm² mit befriedigendem Erfolg verwendet werden.

Als ein Ersatz für die Schwefelsäure der Zusammensetzung A können Salpetersäure oder Phosphorsäure in ungefähr äquivalenten Verhältnissen benutzt werden. Zusätzlich kann die Zusammensetzung A andere Ionen zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung enthalten, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Ionen. Diese Ionen sind üblicherweise in nur geringfügigen Konzentrationen vorhanden. Außerdem kann das Kupfersulfat der Zusammensetzung A durch Kupfernitrat in ungefähr äquivalenten Verhältnissen ersetzt werden, und wenn sie mit kleinen Mengen von Phosphorsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuert worden ist, ist auch die günstige Wirkung der Verminderung der Korngröße und der Erhöhung des Glanzes des Überzuges durch Zusätze von kleinen Konzentrationen von Verbindungen des in Tabelle I gezeigten Typs offenbar. Die Verminderung der Korngröße und die Erhöhung im Glanz ist etwas weniger groß als dann, wenn die sauren Bäder primär auf Kupfersulfat aufgebaut worden sind. Im allgemeinen kann sich die Konzentration des Kupfersulfats und des Kupfernitrats in dem Bade in befriedigender Weise von einem so niedrigen Wert wie 100 g/l bis zur Sättigung ändern. Höhere Säuregehalte als 80 bis 100 g/l Schwefelsäure oder die äquivalenten Mengen der anderen Säuren vermindern die glanzgebende Wirkung der Zusatzstoffe, die durch die oben angegebene allgemeine Formel dargestellt sind, und sind daher zu vermeiden. Kleine Konzentrationen von angemessenen Netzmitteln können mit Vorteil in den Bädern der Erfindung vorhanden sein; z. B. sind die oberflächenaktiven Verbindungen, Natriumdecylsulfat und das Kondensat von Sulfatmonoäthylenoxyd des Decylalkohols, wenn sie in kleinen Konzentrationen von ungefähr 0,01 bis 0,06 g/l vorhanden sind, in der Richtung wirksam, um eine Narben- und Streifen- oder Rißbildung in dem Niederschlag infolge der Anwesenheit von schädlichen organischen Verbindungen oder übermäßigen Konzentrationen von Glanzgebern zu verhindern. Diese Netzstoffe bewirken im allgemeinen ein übermäßiges Schäumen bei der Bewegung des Bades durch Lufteinblasen, aber in Gegenwart der Zusatzstoffe der Tabelle I wird das Schäumen auf ein Geringstmaß herabgesetzt.

Die folgenden Angaben sind Beispiele von typischen Überzugsbädern und Arbeitsbedingungen gemäß der Erfindung. Bei jedem der Beispiele ist die Konzentration des Zusatzstoffes mit einem Gehalt von 100% angegeben.

Beispiel I

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusgrün B	0,003 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm²	
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel II

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusschwarz	0,01 g/l	

Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm²	65
Natriumdecylsulfat	0,03 g/l	
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel III

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	70
NH_4NO_3	20 bis 30 g/l	
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusgrün B	0,05 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	3 bis 5 Amp./dm²	75
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel IV

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	200,00 g/l	
HNO_3	10,00 g/l	80
Janusblau	0,02 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	4 bis 6 Amp./dm²	
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel V

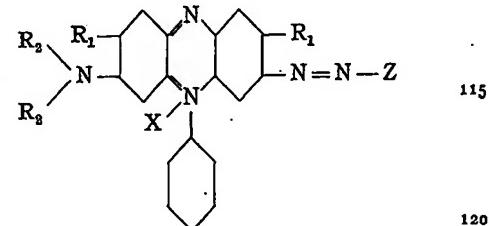
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusgrün B	0,015 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	90
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm²	
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel VI

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	95
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusgrau	0,015 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm²	
Bewegung durch Lufteinblasen		100

PATENTANSPRÜCHE:

I. Bad für den galvanischen Niederschlag von Kupfer in der Form eines feinkörnigen Niederschlages, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wässrige, saure Lösung von Kupfersulfat und/oder Kupfernitrat aufweist, die einen geringfügigen Anteil von wenigstens einer Verbindung der folgenden allgemeinen Formel enthält: 105



worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und jeder Buchstabe ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Äthylradikal darstellt; X ein Anion und Z ein Phenyl- oder Naphthylradikal 125 darstellt, das ein oder mehrere hydroxy-, alkoxy-,

- amino- oder alkylsubstituierte Amino-Substitutionsgruppen tragen kann.
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Z in der allgemeinen Formel ein Phenyl- oder Naphthylradikal darstellt, das ein oder mehrere methyl- oder äthylsubstituierte Amino-, Methoxy- oder Äthoxy-Substitutionsgruppen trägt.
3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das X in der allgemeinen Formel ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Fluorid-, Sulfat-, Bisulfat- oder Nitrat-Anion darstellt.
4. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Diäthylsafraninazodimethylanilin ist.
5. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Diäthylsafraninazophenol ist.
6. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Safraninazonaphthol ist.
7. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel der Farbstoff Janusgrün ist (Schultz Nr. 284).
8. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Dimethylsafraninazodimethylanilin ist.
9. Bad nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der in den Ansprüchen 1 bis 8 gekennzeichneten Verbindungen 0,0015 bis 0,05 g/l ist.
10. Bad nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der in den Ansprüchen 1 bis 8 gekennzeichneten Verbindungen 0,005 bis 0,04 g/l ist.
11. Bad nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfersalz Kupfersulfat ist und daß das Bad Schwefelsäure enthält.
12. Bad nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,003 bis 0,004 g/l Cl oder die äquivalente Menge an Br oder J enthält.
13. Bad nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine Menge von ein oder mehreren Netzmitteln in der Größenordnung von 0,01 bis 0,06 g/l enthält.
14. Verfahren zur galvanischen Erzeugung eines feinkörnigen Kupferüberzuges, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektrolyt verwendet wird, der gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 zusammengesetzt ist.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschriften Nr. 2 563 360, 2 489 538.